المملكة المغربية
ROYAUME DU MAROC



Ministère de l'Éducation National, de l'Enseignement Supérieur,
de la Recherche Scientifique et de la Formation des Cadres

Présidence du Concours National Commun
École Hassania des Travaux Publics



CONCOURS NATIONAL COMMUN
d'admission aux Établissements de Formation d'Ingénieurs et Établissements Assimilés

Session 2013

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée **3** heures

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde

L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les *références* des questions abordées.

Quelques aspects de la chimie du Titane

Le titane est un corps très répandu sur la terre, quatrième métal suivant l'ordre décroissant d'abondance dans l'écorce terrestre, il constitue $0,44\,\%$ de la masse de celle-ci, à comparer à $8\,\%$ pour l'aluminium, $5\,\%$ pour le fer et $2\,\%$ pour le magnésium. La découverte de ce métal est relativement récente (1970).

Le titane est un métal utilisé dans de nombreux domaines en raison de sa faible densité, de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa résistance à la corrosion humide et sèche. Sa résistance à la corrosion justifie les usages industriels du titane : alliages pour l'industrie aéronautique, réacteurs et échangeurs de chaleur dans l'industrie chimique. Son usage est privilégié en milieu marin et dans de nombreux produits de la vie quotidienne (branches de lunettes, prothèse, ...).

Le sujet est composé de trois parties totalement indépendantes.

Dans les applications numériques, qui ne doivent pas être négligées, une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres à utiliser pour afficher les résultats. Ce nombre, qui dépend en général du niveau de précision recherché, ne doit en aucun cas dépasser le nombre de chiffres significatifs permis par les données. La valeur numérique de toute grandeur physique doit être accompagnée de son unité dans le système international des unités (SI).

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Données numériques

- Numéro atomique du titane : Z = 22
- Nombre d'AVOGADRO $N_A = 6,02.10^{23}\,mol^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
- Rayons atomiques et masses molaires

Atome	*Ti*	*Al*	*Ni*	*O*
Rayon atomique *(nm)*	0,147	0,143	0,124	
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	47,90	26,98	58,70	16,00

- Enthalpie de formation et entropie standards à $298\,K$, températures de fusion et températures de vaporisation :

Composé	$Ti(s)$	$O_2(g)$	$C(gr)$	$Cl_2(g)$	$TiO_2(s)$	$CO(g)$	$TiCl_4(g)$	$MgCl_2(l)$	$Mg(l)$
$\Delta_f H^0(kJ.mol^{-1})$					-945	-110,5	-763	-598,2	8,5
$S^0(J.K^{-1}.mol^{-1})$	30,7	205	5,7	223	50,3	197,6	354,8	132,8	41,9
$T_{fus}(^\circ C)$	1668				1843		-25	714	650
$T_{vap}(^\circ C)$							136	1412	1090

1ère Partie
Propriétés atomiques et cristallines

1.1. L'élément titane

1.1.1. L'isotope de titane le plus abondant dans la nature est ^{48}Ti $(73,4\,\%)$. Donner la définition du terme isotope.

1.1.2. Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental. À quel groupe appartient-il ?

1.1.3. On se propose de vérifier que cette configuration est bien celle de l'état fondamental en calculant la différence d'énergie entre cette configuration (notée Ti) et la configuration $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^4$ (notée $Ti*$) en utilisant les énergies des orbitales atomiques calculées à l'aide des règles de Slater.

1.1.3.1 Donner l'expression de la différence d'énergie entre ces deux configurations $(E(Ti^*) - E(Ti))$ en fonction des énergies des orbitales atomiques $E_{3d}(Ti^*), E_{3d}(Ti)$ et $E_{4s}(Ti)$,.

1.1.3.2 On donne la valeur de l'énergie de ces orbitales atomiques dans le cadre du calcul de Slater : $E_{3d}(Ti^*) = -13,15\,eV$, $E_{3d}(Ti) = -20,13\,eV$ et $E_{4s}(Ti) = -9,86\,eV$. Calculer $E(Ti^*) - E(Ti)$. Conclure.

1.1.4. Quels ions peut-on à priori former à partir du titane ?

1.2. Aspects cristallographiques de quelques composés du titane

1.2.1. Le titane et son oxyde

Le titane existe sous deux variétés allotropiques, Ti_α et Ti_β. Le Ti_α, stable à temprérature et à pression ordinaire, cristallise dans le mode d'empilement hexagonal compact.

1.2.1.1 Rappeler ce qu'est une “ variété allotropique ”.

1.2.1.2 Tracer une maille de l'empilement hexagonal compact et indiquer les positions occupées par les atomes de titane.

1.2.1.3 Connaissant la valeur d'un côté de l'hexagone de base, $a = 0,295\,nm$, déterminer la valeur de la hauteur c de l'empilement.

1.2.1.4 Calculer la compacité C du système hexagonal compact du titane.

On peut montrer qu'un métal est passivé lorsque l'oxyde qui se développe à sa surface peut former une couche protectrice continue ; il faut pour cela que le volume molaire de l'oxyde soit supérieur au volume molaire du métal. Les masses volumiques du titane et de son oxyde TiO_2 sont : $\rho(Ti_\alpha) = 4503\,kg.m^{-3}$ et $\rho(Ti0_2) = 4260\,kg.m^{-3}$.

1.2.1.5 En analysant le système TiO_2/Ti, déterminer si le titane peut être passivé par son oxyde.

1.2.2. Structure d'un alliage de titane : $Al_xNi_yTi_z$

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie a pour formule brut $Al_xNi_yTi_z$. Dans cet alliage le système cristallographique du titane est le cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de nickel occupent les sites tétraédriques. Le paramètre de mailles ainsi formée vaut : $a = 0,589\,nm$.

1.2.2.1 Représenter une maille cubique de cet alliage en perspective.

1.2.2.2 Déterminer la formlule de l'alliage.

1.2.2.3 Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.

1.2.2.4 Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant de compacité 0,70 et de masse volumique : $\rho(acier) = 7800\,kg.m^{-3}$. À qualités mécaniques équivalentes, expliquer alors en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

2ème Partie
Métallurgie extractive du titane

L'obtention du métal à partir du minerai a nécessité une longue mise au point. Sa métallurgie extractive est très délicate. Cela explique les développements tardifs de ses applications industrielles qui n'ont débuté que vers 1950.

Les minerais de titane sont relativement nombreux, mais l'exploitation industrielle porte principalement sur deux d'entre eux : le rutile et l'ilménite. Le rutile est la forme naturelle du dioxyde de titane (97 à 98,5 % de TiO_2). L'ilménite est un mélange de titanate et d'oxydes de fer ; il est donc impur (teneur maximale en Ti de 30 %), mais beaucoup plus répandu que le rutile.

Dans cette partie, on se propose d'étudier l'aspect thermodynamique de l'extraction du métal à partir de son oxyde selon le procédé mis en œuvre par Kroll en 1932. Ce procédé utilise les propriétés spécifiques du tétrachlorure de titane $TiCl_4$. Les réactions chimiques mises en jeu, à 1200 K, sont les suivantes :

$$TiO_2(s) + 2Cl_2(g) + 2C(s) \rightleftarrows 2CO(g) + TiCl_4(g) \qquad (1)$$

$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \rightleftarrows Ti(s) + 2MgCl_2(l) \qquad (2)$$

On obtient ainsi le titane sous forme d'éponge métallique qui est ensuite refondue pour obtenir des lingots métalliques.

Par la suite, on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

2.1. Rappeler à quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

2.2. Beaucoup d'oxydes de métaux peuvent être réduits par le carbone. À températures intermédiaires, c'est le couple CO/C qui est mis en jeu.

2.2.1. Écrire l'équation de la réaction de réduction de TiO_2 par le carbone.

2.2.2. Déterminer la valeur de la température d'inversion de la réaction précédente. Dans quel domaine de température la réduction de TiO_2 est thermodynamiquement possible ?

2.3. Carbochloration

En fait, la réduction par le carbone n'est pas utilisée industriellement. On s'intéresse ici à la réaction (1). Pour comprendre la nécessité de l'ajout de carbone aux réactifs TiO_2 et Cl_2, on s'intéresse à cette réaction sans carbone.

2.3.1. Calculer la constante d'équilibre à 1200 K de la réaction (3) :

$$TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \rightleftarrows O_2(g) + TiCl_4(g) \qquad (3)$$

En déduire la quantité de $TiCl_4(g)$ formée dans un réacteur fermé porté à 1200 K et contenant initialement un excès de TiO_2 solide et 10 mol de dichlore gazeux à la pression de 1 bar. Quel est le rendement de la réaction ?

2.3.2. En utilisant l'approximation d'ELLINGHAM, montrer que l'équilibre (1) est favorisé dans le sens direct quelque soit la température.

2.3.3. Pourquoi utilise-t-on une température de 1200 K, qui est une température intermédiaire en métallurgie ?

2.3.4. Comment peut-on séparer le chlorure de titane du mélange réactionnel à la suite de cette première étape ?

2.3.5. En déduire la quantité de $TiCl_4(g)$ formée dans un réacteur fermé porté à $1200\,K$ et contenant initialement un excès de TiO_2 et de carbone solides et $10\,mol$ de dichlore gazeux à la pression de $1\,bar$. Quel est le rendement de la réaction ?

2.3.6. Quel est l'effet d'une variation de pression totale, à composition et à température constantes, sur l'équilibre (1) ?

2.4. Obtention du titane.

Le procédé de KROLL met en œuvre du magnésium et s'effectue à $1200\,K$ selon l'équation (2).

2.4.1. Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction (2) à 1200 K.

2.4.2. Quelle masse de titane obtient-on en partant de 100 kg de l'oxyde TiO_2 supposé pur ?

3ème Partie
Étude de la corrosion humide du Titane

Dans cette partie, on s'intéresse à l'interprétation de la résistance du titane à la corrosion en milieu humide. Nous allons examiner à cette fin le diagramme potentiel-pH du titane et les courbes intensité-potentiel obtenues sur une électrode de titane trempant dans un milieu corrosif.

3.1. Diagramme potentiel-pH du titane

Il est présenté sur la figure 1, pour le tracé de ce diagramme, seules les espèces suivantes ont été prises en compte : $TiO_2(s)$, $Ti_2O_3(s)$, $Ti^{2+}(aq)$, $TiO(s)$ et $Ti(s)$. La concentration totale en espèces dissoutes est prise égale à $C_0 = 10^{-6}\,mol.L^{-1}$. On prendra $\frac{RT}{F}Ln(10) = 0,06\,V$.

3.1.1. Attribuer à chaque espèce le domaine qui lui convient en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

3.1.2. Connaissant les coordonnées du point T ($pH_T = 4,0\,;\ E_T = -0,8\,V$), déterminer les potentiels standard E_1^0 et E_2^0 des couples TiO_2/Ti^{2+} et TiO_2/Ti_2O_3.

3.1.3. Quelle réaction peut se produire a priori lorsqu'une électrode de titane est plongée dans une solution aqueuse acide (($pH \approx 0$) aérée ? Même question dans une solution désaérée ?

3.2. Aspects cinétiques de la corrosion humide du titane.

Il s'agit de comprendre la corrosion humide du titane en s'aidant des courbes intensité-potentiel et du diagramme potentiel-pH précédemment étudié.

3.2.1. On considère une électrode de titane plongée dans une solution d'ions Ti^{4+}. On note V le potentiel de l'électrode par rapport à la solution dans laquelle elle est plongée, et on définit la surtension η par la relation : $\eta = V - E$; E est le potentiel de l'électrode à l'équilibre.

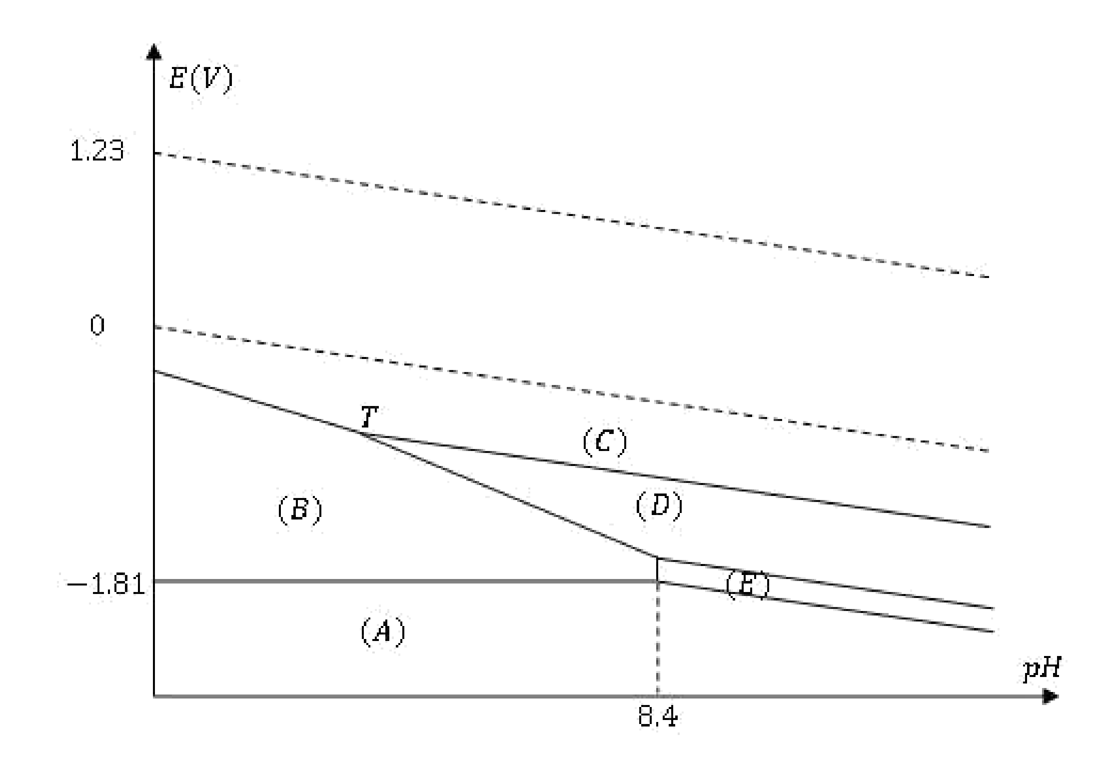


Figure 1 : Diagramme potentiel-pH du titane auquel est superposé le diagramme de l'eau (en pointillés).

3.2.1.1. Quelle est la condition sur η pour que l'électrode joue le rôle :

- d'une anode ?
- d'une cathode ?

Préciser la réaction mise en jeux dans chaque cas.

3.2.1.2. Écrire l'expression de la vitesse v de la réaction d'oxydation du titane en fonction de la quantité de matière ξ des ions Ti^{4+} qui apparaît.

3.2.1.3. Par convention, l'intensité du courant i est composée positivement lorsqu'elle circule de l'électrode métallique vers la solution. Exprimer l'intensité i, associée à l'oxydation du titane, en fonction de la vitesse v et de la constante de Faraday F.

La courbe intensité-potentiel (Figure 2) représente l'intensité par unité de surface de titane (densité de courant) J en fonction du potentiel V imposé à l'électrode et mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène. L'électrode en titane plonge dans une solution désaérée (sans dioxygène dissous) d'acide sulfurique de $pH \approx 0$.

3.2.2. Quelle est la réaction correspondante à la courbe (1) ?

3.2.3. La courbe anodique comporte une partie croissante (2). Relier cette partie à une zone du diagramme potentiel-pH précédent que l'on précisera.

3.2.4. Comment peut-on expliquer la partie décroissante (3) puis la zone (4) ?

3.2.5. Une électrode de titane trempant dans une solution d'acide sulfurique ($pH \approx 0$) prend un potentiel d'équilibre (potentiel de corrosion) égal à $-0,44\,V$ en milieu désaérée et égal à $+0,26\,V$ en milieu aéré. Le potentiel de corrosion est défini comme le potentiel auquel le courant d'oxydation du métal est égal à l'opposé du courant de réduction de l'oxydant présent dans le milieu corrosif.

À quoi correspondent les courbes en pointillé sur la figure 2 ?

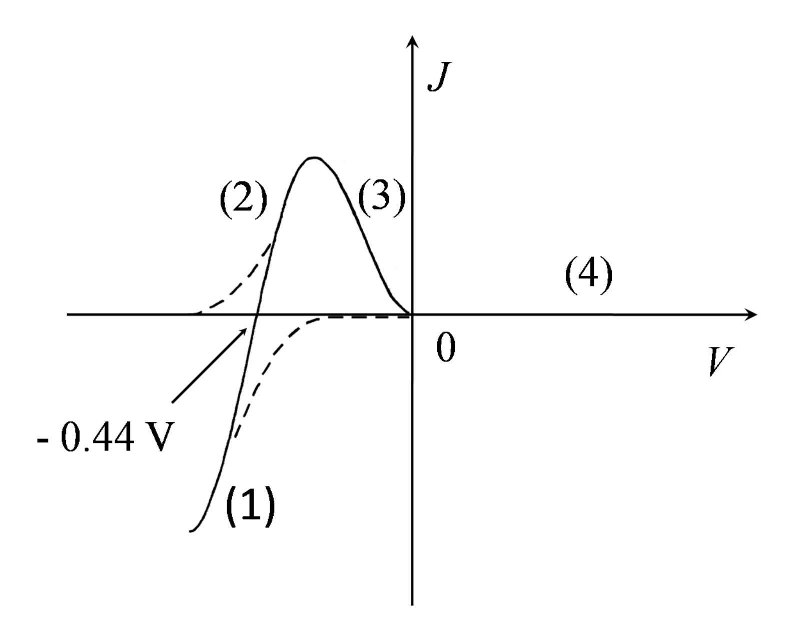


Figure 2 : Courbe intensité-potentiel d'une électrode en titane.

3.2.6. Conclure sur l'intérêt d'utilisation du titane pour la fabrication des pièces métalliques.

FIN DE L'ÉPREUVE